

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C10L 1/18, C08G 65/26	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/50543 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 31. August 2000 (31.08.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/01071 (22) Internationales Anmeldedatum: 10. Februar 2000 (10.02.00) (30) Prioritätsdaten: 199 08 262.6 25. Februar 1999 (25.02.99) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): OPPENLÄNDER, Knut [DE/DE]; Otto-Dill-Strasse 23, D-67061 Ludwigshafen (DE). GÜNTHER, Wolfgang [DE/DE]; Hauptstrasse 9, D-67582 Mettenheim (DE). RATH, Hans, Peter [DE/DE]; Friedhofstrasse 7, D-67269 Grünstadt (DE). TRÖTSCH-SCHALLER, Irene [DE/DE]; Rottwegshohl 11, D-67281 Bissersheim (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(54) Title: POLYALKENEALCOHOL-POLYALKOXYLATES AND THEIR USE IN FUELS AND LUBRICANTS (54) Bezeichnung: POLYALKENALKOHOL-POLYALKOXYLATE UND DEREN VERWENDUNG IN KRAFT- UND SCHMIERSTOFFEN (57) Abstract <p>The invention relates to polyalkenealcohol-polyalkoxylates of formula $R-(CH_2)_n-(O-A)_m-OH$, wherein R represents a polyalkene radical with a number average molecular weight of 300 to 5000, derived from C_2- to C_{30}-alkenes, A indicates alkylene groups with 2 to 8 C-atoms, m means a number up to 200 on the condition that the oxygen in the oxalkylate radical accounts for at least 16.5 wt. % of the number average molecular weight of the total molecule I, and n indicates the number 0 or 1. The inventive polyalkenealcohol-polyalkoxylates are suitable for use as carrier oils in compositions of fuels and lubricants.</p> (57) Zusammenfassung <p>Polyalkenalkohol-Polyalkoxylate $R-(CH_2)_n-(O-A)_m-OH$, wobei R für einen von C_2- bis C_{30}-Alkenen abgeleiteten Polyalkenrest mit einem zahlengemittelten Molekulargewicht von 300 bis 5000 steht, A Alkylengruppen mit 2 bis 8 C-Atomen bezeichnet, m eine Zahl bis 200 bedeutet mit der Maßgabe, daß der Sauerstoff im Oxalkylatrest mindestens 16,5 Gew.-% des zahlengemittelten Molekulargewichtes des Gesamtmoleküls I ausmacht, und n die Zahl 0 oder 1 bezeichnet. Diese Polyalkenalkohol-Polyalkoxylate eignen sich als Trägeröle in Kraft- und Schmierstoffzusammensetzungen.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Polyalkenalkohol-Polyalkoxylate und deren Verwendung in Kraft- und Schmierstoffen

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft spezielle Polyalkenalkohol-Polyalkoxylate, deren Verwendung als Trägeröle für Detergentien und Dispergatoren in Kraft- und Schmierstoffzusammensetzungen sowie Kraft- und Schmierstoffadditiv-Konzentrate und Kraft- und Schmierstoffzusammensetzungen selbst, welche diese Polyalkenalkohol-Polyalkoxylate enthalten.

Vergaser und Einlaßsysteme von Ottomotoren, aber auch Einspritzsysteme für die Kraftstoffdosierung, werden in zunehmendem Maße durch Verunreinigungen belastet, die durch Staubteilchen aus der Luft, unverbrannte Kohlenwasserstoffreste aus dem Brennraum und die in den Vergaser geleiteten Kurbelwellengehäuseentlüftungsgase verursacht werden.

20

Zur Vermeidung dieser Nachteile werden dem Kraftstoff Additive ("Detergentien") zur Reinhaltung von Ventilen und Vergaser bzw. Einspritzsystemen beigegeben. Derartige Detergentien gelangen im allgemeinen in Kombination mit einem oder mehreren Trägerölen zur Anwendung. Die Trägeröle üben eine zusätzliche "Waschfunktion" aus, unterstützen und fördern oft die Detergentien in ihrer reinigenden und reinerhaltenden Wirkung und können so zur Reduzierung der benötigten Menge an Detergentien beitragen. Als Trägeröle werden üblicherweise viskose, hochsiedende und insbesondere thermostabile Flüssigkeiten verwendet. Sie überziehen die heißen Metalloberflächen, z. B. die Einlaßventile, mit einem dünnen Flüssigkeitsfilm und verhindern oder verzögern dadurch die Bildung und Ablagerung von Zersetzungsprodukten an den Metalloberflächen.

35

Häufig verwendete Trägeröle sind beispielsweise hochsiedende raffinierte Mineralölfraktionen, aber auch synthetische Flüssigkeiten wie öllösliche Addukte von Alkylenoxiden an Alkohole. In der EP-A 277 345 werden Addukte von Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid an Polybutyl- oder Polyisobutenalkohole als Trägeröle in Kraft- oder Schmierstoffzusammensetzungen beschrieben, wobei pro Mol Alkohol zwischen 1 und 200 solcher Alkylenoxid-Einheiten angelagert werden können, jedoch das Molgewicht des Polyisobutens nicht überschritten werden sollte.

45

Die aus dem Stand der Technik bekannten Trägeröle sind jedoch häufig nur begrenzt mit anderen Additiven verträglich, so daß es zu einer Entmischung kommen kann. Auch verursacht die meist hohe Viskosität dieser Trägeröle oft Formulierungsprobleme. Insbesondere sind sie noch nicht in der Lage, den unerwünschten Effekt des "Ventilsteckens" restlos zu beseitigen. Unter "Ventilstecken" versteht man den vollständigen Kompressionsverlust auf einem oder mehreren Zylindern des Verbrennungsmotors, wenn - verursacht durch Polymerablagerungen am Ventilschaft - die Federkräfte nicht mehr ausreichen, die Ventile ordnungsgemäß zu schließen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, Trägeröle für Detergentien und Dispergatoren in Kraft- und Schmierstoffzusammensetzungen bereitzustellen, die die geschilderten Probleme des Standes der Technik nicht mehr aufweisen. Insbesondere sollten diese Trägeröle möglichst eine zusätzliche Wirksamkeit als Detergentien aufweisen.

Demgemäß wurden Polyalkenalkohol-Polyalkoxylate der allgemeinen Formel I



in der

25

R für einen von C₂- bis C₃₀-Alkenen abgeleiteten Polyalkenrest mit einem zahlengemittelten Molekulargewicht von 300 bis 5000 steht,

30 A Alkylengruppen mit 2 bis 8 C-Atomen bezeichnet,

m eine Zahl bis 200 bedeutet mit der Maßgabe, daß der Sauerstoff im Oxalkylatrest -A-(O-A)_{m-1}-OH mindestens 16,5 Gew.-% des zahlengemittelten Molekulargewichts des Gesamtmoleküls der Verbindungen I ausmacht, und

35

n die Zahl 0 oder 1 bezeichnet,

gefunden.

40

Als Rest R kommen geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffgruppen in Betracht, die sich von C₂- bis C₃₀-, insbesondere von C₃- bis C₁₂-, vor allem von C₃- bis C₆-Alkenen ableiten. Als typische Alkene sind Ethen, Propen, Butene, Pentene, Hexene, Heptene, Octene, Nonene, Decene, Undecene und Dodecene zu nennen. Von besonderem Interesse sind Propen, n-Buten und Isobuten. Das dem Kohlenwasserstoffrest R zugrundeliegende Polyalken ist durch

Oligo- oder Polymerisation dieser Alkene erhältlich, wobei die Oligo- bzw. Polymerisation in der Regel (beispielsweise durch kationische oder koordinative Oligo- bzw. Polymerisation) so geführt wird, daß der Kettenabbruch zu einer Doppelbindung führt, 5 welche weiter zum entsprechenden Polyalkenalkohol funktionalisiert werden kann.

R steht vorzugsweise für einen von Isobuten und bis zu 20 Gew.-% n-Buten abgeleiteten Polybutyl- oder Polyisobutylrest mit einem 10 zahlengemittelten Molekulargewicht (M_N) von 300 bis 2500. Besonders bevorzugt wird für R ein Polybutyl- oder Polyisobutylrest mit einem zahlengemittelten Molekulargewicht von 350 bis 1500, insbesondere 400 bis 850, vor allem 450 bis 700. Vorzugsweise ist der Rest R auch allein aus Isobuten-Einheiten aufgebaut.

15 Der Rest R kann vorzugsweise auf hochreaktivem Polyisobuten (mit Doppelbindungen überwiegend in der α -Position) basieren, welches - wie in der EP-A 277 345 beschrieben - durch Hydroformylierung in den entsprechenden Alkohol $R-CH_2-OH$ ($n = 1$) umgewandelt werden 20 kann. Im Falle $n = 0$ geht man bei der Herstellung entsprechender Polybuten- oder Polyisobutenalkohole üblicherweise von Polybutenen oder Polyisobutenen mit Doppelbindungen, welche sich überwiegend weiter innen in der Polymerkette (beispielsweise in der β - und γ -Position) befinden, aus; diese werden dann üblicherweise 25 entweder durch Ozonolyse und nachfolgende Reduktion oder durch Epoxidierung und nachfolgende Reduktion oder durch Hydroborierung und nachfolgende Hydrolyse oder durch Halogenierung mit Chlor oder Brom und nachfolgende alkalische Hydrolyse in die Poly(iso)butenalkohole umgewandelt.

30 Die Alkylengruppe A leitet sich vorzugsweise von entsprechenden Alkylenoxiden wie Ethylenoxid, Propylenoxid, 1,2-Butylenoxid und cis- oder trans-2,3-Butylenoxid ab. Sie kann jedoch auch für 1,3-Propylen, 1,4-Butylen, 1,6-Hexylen oder 1,8-Octylen stehen. 35 A kann ebenfalls eine Mischung aus verschiedenen der genannten Gruppen darstellen. Besonders bevorzugt werden für A 1,2-Propylengruppen, 1,2-Butylengruppen und Mischungen hieraus.

Die Untergrenze für den Alkoxylierungsgrad m wird durch die Maß- 40 gabe, daß der Sauerstoff im Oxalkylatrest $-A-(O-A)_{m-1}-OH$ mindestens 16,5 Gew.-% des zahlengemittelten Molekulargewichts der Verbindungen I ausmacht, festgelegt. Die bevorzugte Obergrenze für m hängt von der Molmasse dieses Polyalkenalkohols ab. Typischerweise liegt diese Obergrenze jedoch bei 100, insbesondere 45 bei 45, vor allem bei 35 Alkylenoxid-Einheiten.

Die Zahl m kann eine ganze Zahl für den Fall, daß nur eine einzige Molekülsorte der Verbindung I vorliegt, oder eine gebrochene Zahl für den Fall, daß eine Mischung verschiedener (dann üblicherweise homologer) Molekülsorten an I vorliegt, sein.

5

Vorzugsweise macht der Sauerstoff im Oxalkylatrest $-A-(O-A)_{m-1}-OH$ mindestens 17,5 Gew.-%, vor allem 18,5 Gew.-%, des zahlengemittelten Molekulargewichtes des Gesamtmoleküls der Verbindungen I aus.

10

In einer bevorzugten Ausführungsform ist die Molmasse des Oxalkylatrestes $-A-(O-A)_{m-1}-OH$ größer als die Molmasse des zugrundeliegenden Polyalkenalkohols $R-(CH_2)_n-OH$. Die Molmasse des Oxalkylatrestes $-A-(O-A)_{m-1}-OH$ beträgt insbesondere das 1,5 bis 5fache, vor
15 allem das 2 bis 4fache, der Molmasse des zugrundeliegenden Polyalkenalkohols $R-(CH_2)_n-OH$. Die Molmassenberechnungen beziehen sich auf die zahlengemittelten Molekulargewichte.

Die erfindungsgemäßen Polyalkenalkohol-Polyalkoxylate I lassen
20 sich nach üblichen Methoden herstellen, beispielsweise durch Umsetzung der zugrundeliegenden Polyalkenalkohole $R-(CH_2)_n-OH$ mit der entsprechenden Menge an Alkylenoxid in Gegenwart von geeigneten Katalysatoren wie Kaliumhydroxid, vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 1 Gew.-%, insbesondere 0,05 bis 0,5 Gew.-% Kaliumhy-
25 droxid, bezogen auf die Menge des zu erwartenden Umsetzungsproduktes. Typische Umsetzungstemperaturen liegen bei 70 bis 200°C, insbesondere bei 100 bis 160°C. Der Druck beträgt üblicherweise 3 bis 30 bar. Das Umsetzungsprodukt kann wie üblich durch Ausgasen flüchtiger Bestandteile im Vakuum und gegebenenfalls durch
30 Filtration aufgearbeitet werden.

Die erfindungsgemäßen Polyalkenalkohol-Polyalkoxylate I eignen sich in hervorragender Weise als Trägeröle für Detergentien und Dispergatoren in Kraft- und Schmierstoffzusammensetzungen. Beson-
35 ders bevorzugt werden sie in Kraftstoffzusammensetzungen, insbesondere in Ottokraftstoffzusammensetzungen, eingesetzt.

Übliche Detergentien sind beispielsweise:

40 (a) Polyisobutenamine, welche gemäß der EP-A 244 616 durch Hydroformylierung von hochreaktivem Polyisobuten und anschließende reduktive Aminierung mit Ammoniak, Monoaminen oder Polyaminen wie Dimethylenaminopropylamin, Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin oder Tetraethylenpentamin erhältlich
45 sind,

- (b) Poly(iso)butenamine, welche durch Chlorierung von Polybutenen oder Polyisobutenen mit Doppelbindungen überwiegend in der β - und γ -Position und anschließende Aminierung mit Ammoniak, Monoaminen oder den oben genannten Polyaminen erhältlich sind,
- 5
- (c) Poly(iso)butenamine, welche durch Oxidation von Doppelbindungen in Poly(iso)butenen mit Luft oder Ozon zu Carbonyl- oder Carboxylverbindungen und anschließende Aminierung unter reduzierenden (hydrierenden) Bedingungen erhältlich sind,
- 10
- (d) Polyisobutenamine, welche gemäß der DE-A 196 20 262 aus Polyisobutenepoxiden durch Umsetzung mit Aminen und nachfolgende Dehydratisierung und Reduktion der Aminoalkohole erhältlich sind,
- 15
- (e) gegebenenfalls Hydroxylgruppen enthaltende Polyisobutenamine, welche gemäß der WO-A 97/03946 durch Umsetzung von Polyisobutenen mit einem mittleren Polymerisationsgrad $P = 5$ bis 100 mit Stickoxiden oder Gemischen aus Stickoxiden und Sauerstoff und anschließende Hydrierung dieser Umsetzungsprodukte erhältlich sind,
- 20
- (f) Hydroxylgruppen enthaltende Polyisobutenamine, welche gemäß der EP-A 476 485 durch Umsetzung von Polyisobutenepoxiden mit Ammoniak, Monoaminen oder den oben genannten Polyaminen erhältlich sind,
- 25
- (g) Polyetheramine, welche durch Umsetzung von C_2 - bis C_{30} -Alkanolen, C_6 - bis C_{30} -Alkandiolen, Mono- oder Di- C_2 - bis C_{30} -Alkylaminen, C_1 - bis C_{30} -Alkylcyclohexanolen oder C_1 - bis C_{30} -Alkylphenolen mit 1 bis 30 mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und/oder Butylenoxid pro Hydroxyl- bzw. Aminogruppe und anschließende reduktive Aminierung mit Ammoniak, Monoaminen oder den oben genannten Polyaminen erhältlich sind, auch
- 30
- 35 Polyetheramine mit Carbamat-Struktur sind verwendbar,
- (h) "Polyisobuten-Mannichbasen", welche gemäß EP-A 831 141 durch Umsetzung von polyisobutensubstituierten Phenolen mit Aldehyden und Monoaminen oder den oben genannten Polyaminen erhältlich sind.
- 40

Übliche Dispergatoren sind beispielsweise Imide, Amide, Ester und Ammonium- und Alkalimetallsalze von Polyisobutenbernsteinsäureanhydriden, welche insbesondere Einsatz in Schmierölen finden,

45 teilweise jedoch auch als Detergentien in Kraftstoffzusammensetzungen verwendet werden.

Als weitere Ottokraftstoffadditive können solche mit ventilsitzverschleißhemmender Wirkung zusammen mit den Verbindungen I eingesetzt werden; hierbei sind beispielsweise Carboxylgruppen oder deren Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalze enthaltende Additive wie beispielsweise Copolymere aus C₂-C₄₀-Olefinen mit Maleinsäureanhydrid mit einer Gesamt-Molmasse von 500 bis 20000, deren Carboxylgruppen ganz oder teilweise zu den Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalzen und ein verbleibender Rest der Carboxylgruppen mit Alkoholen oder Aminen umgesetzt sind, wie sie in der EP-A 307 815 beschrieben sind, oder Sulfonsäuregruppen oder deren Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalze enthaltende Additive wie beispielsweise Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalze von Sulfobernsteinsäurealkylestern, wie sie in der EP-A 639 632 beschrieben sind, von Interesse. Solche ventilsitzverschleißhemmenden Ottokraftstoffadditive können mit Vorteil auch im Kombination mit üblichen Kraftstoffdetergenzien wie Poly(iso)butenaminen oder Polyetheraminen, wie in der WO-A 87/01126 beschrieben, eingesetzt werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch Kraft- und Schmierstoffadditiv-Konzentrate, welche die erfindungsgemäßen Polyalkenalkohol-Polyalkoxylate I in Mengen von 0,1 bis 80, insbesondere 0,5 bis 60 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Konzentrate, enthalten. Diese Konzentrate enthalten üblicherweise auch die oben aufgeführten Detergentien oder Dispergatoren sowie weitere hierfür übliche Komponenten und Hilfsmittel sowie Lösungs- oder Verdünnungsmittel, z.B. aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe wie Solvent Naphtha.

Weitere übliche Komponenten und Hilfsmittel sind Korrosionsinhibitoren, beispielsweise auf Basis von zur Filmbildung neigenden Ammoniumsalzen organischer Carbonsäuren oder von heterocyclischen Aromaten bei Buntmetallkorrosionsschutz, Antioxidantien oder Stabilisatoren, beispielsweise auf Basis von Aminen wie p-Phenylen-diamin, Dicyclohexylamin oder Derivaten hiervon oder von Phenolen wie 2,4-Di-tert.-butylphenol oder 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenylpropionsäure, Demulgatoren, Antistatikmittel, Metallocene wie Ferrocen oder Methylcyclopentadienylmangantricarbonyl, Schmierfähigkeitsverbesserer (Lubricity-Additive) wie bestimmte Fettsäuren, Alkenylbernsteinsäureester, Bis(hydroxyalkyl)fettamine, Hydroxyacetamide oder Ricinusöl sowie Farbstoffe (Marker). Manchmal werden auch Amine zur Absenkung des pH-Wertes des Kraftstoffes zugesetzt.

Als weitere übliche Komponenten und Additive sollen auch weitere übliche Trägeröle genannt werden, beispielsweise mineralische Trägeröle (Grundöle), insbesondere solche der Viskositätsklasse

7

"Solvent Neutral (SN) 500 bis 2000", und synthetische Trägeröle auf Basis von Olefinpolymerisaten mit $M_N = 400$ bis 1800, vor allem auf Polybuten- oder Polyisobuten-Basis (hydriert oder nicht hydriert), von Polyalphaolefinen oder Polyinternalolefinen.

5

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind weiterhin Kraft- und Schmierstoffzusammensetzungen, insbesondere Kraftstoffzusammensetzungen, vor allem Ottokraftstoffzusammensetzungen, welche die erfindungsgemäßen Polyalkenalkohol-Polyalkoxylate I in wirksamen
10 Mengen enthalten. Unter wirksamen Mengen sind in der Regel bei Kraftstoffzusammensetzungen 10 bis 5000 Gew.-ppm, insbesondere 50 bis 2000 Gew.-ppm, bei Schmierstoffzusammensetzungen 0,1 bis 10 Gew.-%, ins-besondere 0,5 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der Zusammensetzung, zu verstehen. Die Kraft- und
15 Schmierstoffzusammensetzungen enthalten üblicherweise neben den erfindungsgemäßen Verbindungen I als Trägeröle die oben aufgeführten Detergentien bzw. Dispergatoren sowie die genannten weiteren hierfür üblichen Komponenten und Hilfsmittel sowie Lösungs- oder Verdünnungsmittel.

20

Für die erfindungsgemäßen Kraftstoffzusammensetzungen kommen weiterhin insbesondere Kombinationen eines Ottokraftstoffes mit einer Mischung aus Polyalkenalkohol-Polyalkoxylaten I, Polyisobutenamin-Detergentien, insbesondere solche der vorgenannten Gruppen (a), (b), (c) oder (d), und Korrosionsinhibitoren und/oder
25 Schmierfähigkeitsverbesserern auf Basis von Carbonsäuren oder Fettsäuren, welche als monomere und/oder dimere Species vorliegen können, in Betracht.

30 Die erfindungsgemäßen Polyalkenalkohol-Polyalkoxylate I sind in der Lage, das unerwünschte "Ventilstecken" insbesondere bei Ottomotoren wirksam zu vermeiden. Sie sind weiterhin in der Regel mit den anderen Additiven ausreichend verträglich, so daß keine Entmischungseffekte auftreten. Auch verursacht ihr Viskositätsver-
35 halten keine Formulierungsprobleme.

Die in erster Linie als Trägeröle verwendbaren Verbindungen I zeigen ebenfalls Wirkung als Detergentien. Sie leisten somit auch bei geringer Dosierung einen hohen Beitrag zur Gesamt-Performance
40 eines Additivpaketes hinsichtlich der Detergenzwirkung und ermöglichen deshalb zumindest eine teilweise Einsparung der üblichen teureren Detergentien.

45

Beispiele

Herstellung von Addukten von Propylenoxid oder 1,2-Butylenoxid an Polyisobutenalkohol ($M_N = 550$)

5

Ein gemäß der EP-A 277 345 aus hochreaktivem Polyisobuten durch Hydroformylierung hergestellter Polyisobutenalkohol mit einem zahlengemittelten Molekulargewicht $M_N = 550$ wurde unter üblichen Reaktionsbedingungen (Kaliumhydroxid-Katalyse, 135°C Umsetzungs-
10 temperatur) mit x mol Propylenoxid ("PO") bzw. 1,2-Butylenoxid ("BO") zu den in der unten stehenden Tabelle charakterisierten Addukten umgesetzt.

Anwendungstechnische Untersuchungen

15

In einem Mercedes Benz M 102 E-Motor wurden gemäß CEC-Methode F-05-A-93 Versuche zur Einlaßventilsauberkeit durchgeführt. Weiterhin wurden in einem VW Wasserboxer-Motor gemäß CEC-Methode F-16-T-96 Ventilklebetests ("No Harm" Tests) bei der dreifachen
20 der für die Einlaßventilreinhaltung erforderlichen Dosierhöhe durchgeführt. Für die Motorentests wurde ein marktüblicher Eurosuper Grundkraftstoff gemäß EN 228 eingesetzt. Bei den hier getesteten Ottokraftstoffadditiv-Konzentraten handelt es sich es
25 um Additivpakete, welche als Detergenz 60 Gew.-% eines üblichen Polyisobutenamins gemäß EP-A 244 616 sowie 20 Gew.-% der obigen Addukte von PO bzw. BO an Polyisobutenalkohol ($M_N = 550$) enthielten. Die Dosierung für die Konzentrate betrug bei den Tests für die Einlaßventilsauberkeit jeweils 600 mg/kg, bei den Ventilklebetests jeweils 1800 mg/kg.

30

Tabelle

35	Beispiel Nr.	Menge x an Alkoxylen- oxid	Molmasse Oxalky- latrest	Molmassen- verhältnis Oxalkylat- rest zu Alkohol	Sauerstoff- anteil des Oxalkylat- restes
	1 erfindungsgemäß	25 mol PO	1450	2,6 : 1	20,0 Gew.-%
	2 erfindungsgemäß	20 mol PO	1160	2,1 : 1	18,7 Gew.-%
	3 zum Vergleich	10 mol PO	580	1,05 : 1	14,2 Gew.-%
40	4 zum Vergleich	10 mol BO	720	1,3 : 1	12,6 Gew.-%
	5 zum Vergleich	20 mol BO	1440	2,6 : 1	16,1 Gew.-%

45

Beispiel Nr.	Einlaßventilablagerungen [mg/Ventil]					Ventilklebetest	
	1	2	3	4	Mittel- wert		
5	ohne Additive	283	132	232	290	234	-
	1 erfindungsgemäß	0	19	7	45	15	bestanden
	2 erfindungsgemäß	-	-	-	-	-	bestanden
	3 zum Vergleich	3	20	18	3	11	nicht bestanden
	4 zum Vergleich	1	4	12	14	8	nicht bestanden
10	5 zum Vergleich	2	22	0	24	15	nicht bestanden

Wie aus der obigen Tabelle ersichtlich, zeigen alle getesteten Additivpakete eine vergleichbar gute Detergenzwirkung, jedoch sind nur die erfindungsgemäßen Additivpakete 1 und 2 in der Lage, das Ventilkleben oder Ventilstecken im VW Wasserboxer-Motor wirksam zu vermeiden.

20

25

30

35

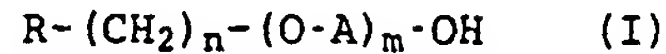
40

45

Patentansprüche

1. Polyalkenalkohol-Polyalkoxylate der allgemeinen Formel I

5



in der

- 10 R für einen von C₂- bis C₃₀-Alkenen abgeleiteten Polyalkenrest mit einem zahlengemittelten Molekulargewicht von 300 bis 5000 steht,

- 15 A Alkylengruppen mit 2 bis 8 C-Atomen bezeichnet,

m eine Zahl bis 200 bedeutet mit der Maßgabe, daß der Sauerstoff im Oxalkylatrest $-A-(O-A)_{m-1}-OH$ mindestens 16,5 Gew.-% des zahlengemittelten Molekulargewichts des Gesamtmoleküls der Verbindungen I ausmacht, und

20

n die Zahl 0 oder 1 bezeichnet.

2. Polyalkenalkohol-Polyalkoxylate I nach Anspruch 1, bei denen R für einen von Isobuten und bis zu 20 Gew.-% n-Buten abgeleiteten Polybutyl- oder Polyisobutylrest mit einem zahlengemittelten Molekulargewicht von 300 bis 2500 steht.

3. Polyalkenalkohol-Polyalkoxylate I nach Anspruch 1 oder 2, bei denen R für einen Polybutyl- oder Polyisobutylrest mit einem zahlengemittelten Molekulargewicht von 400 bis 850 steht.

4. Polyalkenalkohol-Polyalkoxylate I nach den Ansprüchen 1 bis 3, bei denen m eine Zahl bis 45 bedeutet.

- 35 5. Polyalkenalkohol-Polyalkoxylate I nach den Ansprüchen 1 bis 4, bei denen A 1,2-Propylen- und/oder 1,2-Butylen bezeichnet.

6. Polyalkenalkohol-Polyalkoxylate I nach den Ansprüchen 1 bis 5, bei denen die Molmasse des Oxalkylatrestes $-A-(O-A)_{m-1}-OH$ größer als die Molmasse des zugrundeliegenden Polyalkenalkohols $R-(CH_2)_n-OH$ ist.

7. Polyalkenalkohol-Polyalkoxylate I nach den Ansprüchen 1 bis 6, bei denen die Molmasse des Oxalkylatrestes $-A-(O-A)_{m-1}-OH$ das 1,5 bis 5fache der Molmasse des zugrundeliegenden Polyalkenalkohols $R-(CH_2)_n-OH$ beträgt.

45

8. Verfahren zur Herstellung von Polyalkenalkohol-Polyalkoxy-
laten der allgemeinen Formel I gemäß den Ansprüchen 1 bis 7,
dadurch gekennzeichnet, daß man Polyalkenalkohole der Formel
 $R-(CH_2)_n-OH$, in der R und n die oben genannten Bedeutungen
5 haben, mit der entsprechenden Menge an Alkylenoxid in Gegen-
wart von geeigneten Katalysatoren umsetzt.
9. Verfahren zur Herstellung von Polyalkenalkohol-Polyalkoxy-
laten I nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die
10 Umsetzung in Gegenwart von 0,01 bis 1 Gew.-% Kaliumhydroxid,
bezogen auf die Menge des zu erwartenden Umsetzungsproduktes,
bei 70 bis 200°C und 3 bis 30 bar durchführt.
10. Verwendung von Polyalkenalkohol-Polyalkoxylaten I gemäß den
15 Ansprüchen 1 bis 7 als Trägeröle für Detergentien und Disper-
gatoren in Kraft- und Schmierstoffzusammensetzungen.
11. Kraft- und Schmierstoffadditiv-Konzentrate, enthaltend Poly-
alkenalkohol-Polyalkoxylate I gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 in
20 Mengen von 0,1 bis 80 Gew.-%.
12. Kraft- und Schmierstoffzusammensetzungen, enthaltend in wirk-
samen Mengen Polyalkenalkohol-Polyalkoxylate I gemäß den
Ansprüchen 1 bis 7.


25

30

35

40

45

		my account	help	view/checkout	log off
customer access home		searching	patents	documents	TOC

[My Search Results](#)
[Tech Track Results](#)
[Retro Search Results](#)
[TOC Results](#)
Patents
[Order Patents](#)
[Patent Order History](#)
Get Started
[Submit a Search](#)
[Start a New TOC](#)
[Edit My TOCs](#)

Patent Ordering
Enter Patent or NDN Number:

☐ Add patent to cart automatically

Patent Abstract

38 Patent(s) in Cart

PCT 08-31-00 00050543 WO POLYALKENEALCOHOL-POLYALKOXYLATES AND THEIR USE IN FUELS AND LUBRICANTS

INVENTOR(S)- OPPENLANDER, Knut Otto-Dill-Strasse 23, D-67061 Ludwigshafen Germany
INVENTOR(S)- GUNTHER, Wolfgang Hauptstrasse 9, D-67582 Mettenheim Germany
INVENTOR(S)- RATH, Hans, Peter Friedhofstrasse 7, D-67269 Grunstadt Germany
INVENTOR(S)- TROTSCH-SCHALLER, Irene Rottwegshohl 11, D-67281 Bissersheim Germany

APPLICANT(S)- BASF AKTIENGESELLSCHAFT D-67056 Ludwigshafen Germany
APPLICANT(S)- OPPENLANDER, Knut Otto-Dill-Strasse 23, D-67061 Ludwigshafen Germany
APPLICANT(S)- GUNTHER, Wolfgang Hauptstrasse 9, D-67582 Mettenheim Germany
APPLICANT(S)- RATH, Hans, Peter Friedhofstrasse 7, D-67269 Grunstadt Germany
APPLICANT(S)- TROTSCH-SCHALLER, Irene Rottwegshohl 11, D-67281 Bissersheim Germany
DATE FILED- 2000-02-10
PUBLICATION NUMBER- 00050543 WO
DOCUMENT TYPE- A1
PUBLICATION DATE- 2000-08-31
PATENT PRIORITY INFO- 199 08 262.6, 1999-02-25, Germany
ATTORNEY, AGENT, OR FIRM- BASF AKTIENGESELLSCHAFT, D-67056 Ludwigshafen, Germany
INTERNATIONAL PATENT CLASS- C10L; 1/18; C08G; 65/26

PCT APP. NO.- PCT/EP00/01071
FILING LANGUAGE- German
LANGUAGE- German NDN- 172-0033-5185-2

The invention relates to polyalkenealcohol-polyalkoxylates of formula R-(CH(sub)2(end sub))(sub)n(end sub)-(O-A)(sub)m(end sub)-OH, wherein R represents a polyalkene radical with a

[http://access.nerac.com/WPIABSM?SESSION=D79B0B760028ED79&ndn=\(17200335185..](http://access.nerac.com/WPIABSM?SESSION=D79B0B760028ED79&ndn=(17200335185..) 12/11/01

number average molecular weight of 300 to 5000, derived from C(sub)2(end sub)- to C(sub)30(end sub)-alkenes, A indicates alkylene groups with 2 to 8 C-atoms, m means a number up to 200 on the condition that the oxygen in the oxalkylate radical accounts for at least 16.5 wt. % of the number average molecular weight of the total molecule I, and n indicates the number 0 or 1. The inventive polyalkenealcohol-polyalkoxylates are suitable for use as carrier oils in compositions of fuels and lubricants.

DESIGNATED COUNTRY(S)- AE; AL; AM; AT; AU; AZ; BA; BB; BG; BR; BY; CA; CH; CN; CR; CU; CZ; DE; DK; DM; EE; ES; FI; GB; GD; GE; GH; GM; HR; HU; ID; IL; IN; IS; JP; KE; KG; KP; KR; KZ; LC; LK; LR; LS; LT; LU; LV; MA; MD; MG; MK; MN; MW; MX; NO; NZ; PL; PT; RO; RU; SD; SE; SG; SI; SK; SL; TJ; TM; TR; TT; TZ; UA; UG; US; UZ; VN; YU; ZA; ZW; GH; GM; KE; LS; MW; SD; SL; SZ; TZ; UG; ZW; AM; AZ; BY; KG; KZ; MD; RU; TJ; TM; AT; BE; CH; CY; DE; DK; ES; FI; FR; GB; GR; IE; IT; LU; MC; NL; PT; SE; BF; BJ; CF; CG; CI; CM; GA; GN; GW; ML; MR; NE; SN; TD; TG

[▶ proceed to checkout](#)



NERAC, Inc. One Technology Drive . Tolland, CT
Phone (860) 872-7000 . FAX (860) 875-1749 . [Report a Problem](#)
.1995-2001 All Rights Reserved.

[Privacy Statement](#)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/01071

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C10L1/18 C08G65/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C10L C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 277 345 A (BASF AG) 10 August 1988 (1988-08-10) cited in the application the whole document ---	1-12
X	GB 1 097 696 A (ROHM & HAAS COMPANY) page 1, right-hand column, line 72 - line 81; claims; examples ---	1-3, 8, 9, 11, 12
P, X	WO 00 02978 A (BASF AG ET AL.) 20 January 2000 (2000-01-20) page 4, line 34 - line 39 page 5, line 10 - line 14 page 5, line 26 - line 32 page 7, line 26 - line 40 --- -/--	1, 8-12

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 July 2000

Date of mailing of the international search report

12/07/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Boeker, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. Appl. No.
PCT/EP 00/01071

C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>US 4 877 416 A (CAMPBELL CURTIS B) 31 October 1989 (1989-10-31) column 3, line 1 - line 12; claims column 6, line 20 - column 7, line 13; claims 1,6,9</p> <p>-----</p>	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/01071

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0277345 A	10-08-1988	DE 3700363 A	21-07-1988
		DE 3778866 A	11-06-1992
		JP 63175096 A	19-07-1988
		US 4859210 A	22-08-1989
GB 1097696 A		DE 1595235 A	09-04-1970
		FR 1432974 A	08-06-1966
WO 0002978 A	20-01-2000	DE 19830818 A	13-01-2000
		AU 4908999 A	01-02-2000
US 4877416 A	31-10-1989	CA 1339641 A	27-01-1998
		AU 4212589 A	08-04-1991
		DE 68922314 D	24-05-1995
		DE 68922314 T	28-09-1995
		EP 0452328 A	23-10-1991
		JP 2840350 B	24-12-1998
		JP 4504132 T	23-07-1992
		WO 9103529 A	21-03-1991

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/01071

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C10L1/18 C08G65/26

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C10L C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 277 345 A (BASF AG) 10. August 1988 (1988-08-10) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ---	1-12
X	GB 1 097 696 A (ROHM & HAAS COMPANY) Seite 1, rechte Spalte, Zeile 72 - Zeile 81; Ansprüche; Beispiele ---	1-3, 8, 9, 11, 12
P, X	WO 00 02978 A (BASF AG ET AL.) 20. Januar 2000 (2000-01-20) Seite 4, Zeile 34 - Zeile 39 Seite 5, Zeile 10 - Zeile 14 Seite 5, Zeile 26 - Zeile 32 Seite 7, Zeile 26 - Zeile 40 ----- -/-	1, 8-12

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

4. Juli 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

12/07/2000

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Boeker, R

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter. .onales Aktenzeichen
PCT/EP 00/01071

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>US 4 877 416 A (CAMPBELL CURTIS B) 31. Oktober 1989 (1989-10-31) Spalte 3, Zeile 1 - Zeile 12; Ansprüche Spalte 6, Zeile 20 -Spalte 7, Zeile 13; Ansprüche 1,6,9</p> <p>-----</p>	1-12

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/01071

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0277345 A	10-08-1988	DE 3700363 A	21-07-1988
		DE 3778866 A	11-06-1992
		JP 63175096 A	19-07-1988
		US 4859210 A	22-08-1989
GB 1097696 A		DE 1595235 A	09-04-1970
		FR 1432974 A	08-06-1966
WO 0002978 A	20-01-2000	DE 19830818 A	13-01-2000
		AU 4908999 A	01-02-2000
US 4877416 A	31-10-1989	CA 1339641 A	27-01-1998
		AU 4212589 A	08-04-1991
		DE 68922314 D	24-05-1995
		DE 68922314 T	28-09-1995
		EP 0452328 A	23-10-1991
		JP 2840350 B	24-12-1998
		JP 4504132 T	23-07-1992
		WO 9103529 A	21-03-1991